

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP2005/015994

International filing date: 01 September 2005 (01.09.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-255928  
Filing date: 02 September 2004 (02.09.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 03 November 2005 (03.11.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 4 年 9 月 2 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 2 5 5 9 2 8

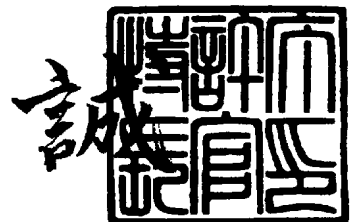
パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号  
J P 2 0 0 4 - 2 5 5 9 2 8  
The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

出 願 人  
Applicant(s): 積水化学工業株式会社

2 0 0 5 年 1 0 月 1 9 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

中 嶋



|           |                                      |
|-----------|--------------------------------------|
| 【書類名】     | 特許願                                  |
| 【整理番号】    | 04P00955                             |
| 【提出日】     | 平成16年 9月 2日                          |
| 【あて先】     | 特許庁長官殿                               |
| 【国際特許分類】  | H01B 1/22<br>C23C 18/31<br>H01B 5/16 |
| 【発明者】     |                                      |
| 【住所又は居所】  | 滋賀県甲賀郡水口町泉 1 2 5 9 積水化学工業株式会社内       |
| 【氏名】      | 石田 浩也                                |
| 【特許出願人】   |                                      |
| 【識別番号】    | 000002174                            |
| 【氏名又は名称】  | 積水化学工業株式会社                           |
| 【代表者】     | 大久保 尚武                               |
| 【手数料の表示】  |                                      |
| 【予納台帳番号】  | 005083                               |
| 【納付金額】    | 16,000円                              |
| 【提出物件の目録】 |                                      |
| 【物件名】     | 特許請求の範囲 1                            |
| 【物件名】     | 明細書 1                                |
| 【物件名】     | 要約書 1                                |

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

基材微粒子の表面がニッケルメッキ被膜を含む導電性膜で被覆され、ニッケルメッキ被膜は非結晶構造ニッケルメッキ層と結晶構造ニッケルメッキ層とを含む多層被膜であり、非結晶構造ニッケルメッキ層が基材微粒子の表面と接していることを特徴とする導電性微粒子。

【請求項 2】

多層被膜は、非結晶構造ニッケルメッキ層と結晶構造ニッケルメッキ層とからなる 2 層被膜であることを特徴とする請求項 1 記載の導電性微粒子。

【請求項 3】

多層被膜に含まれるニッケル結晶は、X 線回折測定におけるニッケル (1 1 1) 面の面積強度比により求められる割合が 8 0 % 以上であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の導電性微粒子。

【請求項 4】

基材微粒子は、樹脂微粒子であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の導電性微粒子。

【請求項 5】

最表面を金層とする導電性膜が形成されてなることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の導電性微粒子。

【請求項 6】

請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の導電性微粒子が樹脂バインダーに分散されてなることを特徴とする異方性導電材料。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 導電性微粒子及び異方性導電材料

【技術分野】

【０００１】

本発明は、メッキ被膜が割れにくく耐衝撃性が向上し、基材微粒子とメッキ被膜との密着性に優れたニッケル被膜を有する導電性微粒子、及び該導電性微粒子を用いた異方性導電材料に関する。

【背景技術】

【０００２】

導電性微粒子は、バインダー樹脂や粘接着剤等と混合、混練することにより、例えば、異方性導電ペースト、異方性導電インク、異方性導電粘接着剤、異方性導電フィルム、異方性導電シート等の異方性導電材料として広く用いられている。

【０００３】

これらの異方性導電材料は、例えば、液晶ディスプレイ、パーソナルコンピュータ、携帯電話等の電子機器において、基板同士を電氣的に接続したり、半導体素子等の小型部品を基板に電氣的に接続したりするために、相対向する基板や電極端子の間に挟み込んで使用されている。

【０００４】

上記導電性微粒子としては、従来から、粒子径が均一で、適度な強度を有する樹脂微粒子等の非導電性微粒子の表面に、導電性膜として金属メッキ層を形成させた導電性微粒子が報告されている（例えば、特許文献１参照）。

【０００５】

特許文献１の導電性微球体は、そのニッケルメッキ被膜は、メッキ被膜の形成過程でのリン濃度が低く、そのためニッケルメッキ被膜に含まれるリン濃度が１．５～４重量％と低くなっている。このようなリン濃度が低いニッケルメッキ被膜では、結晶構造のニッケルメッキ被膜が形成される。このため、このようなニッケルメッキ被膜は硬く、衝撃に対する追従性が十分でなくメッキ被膜が割れる恐れがあり、また、基材微粒子とメッキ被膜との密着性も良くないといった問題点があった。

【０００６】

【特許文献１】 特開昭６３－１９０２０４号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００７】

本発明の目的は、上述した現状に鑑み、メッキ被膜が割れにくく耐衝撃性が向上し、基材微粒子とメッキ被膜との密着性に優れたニッケル被膜を有する導電性微粒子、及び該導電性微粒子を用いた異方性導電材料を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【０００８】

上記目的を達成するために請求項１記載の発明は、基材微粒子の表面がニッケルメッキ被膜を含む導電性膜で被覆され、ニッケルメッキ被膜は非結晶構造ニッケルメッキ層と結晶構造ニッケルメッキ層とを含む多層被膜であり、非結晶構造ニッケルメッキ層が基材微粒子の表面と接している導電性微粒子を提供する。

【０００９】

また、請求項２記載の発明は、多層被膜は、非結晶構造ニッケルメッキ層と結晶構造ニッケルメッキ層とからなる２層被膜である請求項１記載の導電性微粒子を提供する。

【００１０】

また、請求項３記載の発明は、多層被膜に含まれるニッケル結晶は、Ｘ線回折測定におけるニッケル（１１１）面の面積強度比により求められる割合が８０％以上である請求項１又は２記載の導電性微粒子を提供する。

【００１１】

また、請求項 4 記載の発明は、基材微粒子は、樹脂微粒子である請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の導電性微粒子を提供する。

【 0 0 1 2 】

また、請求項 5 記載の発明は、最表面を金属とする導電性膜が形成されてなる請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の導電性微粒子を提供する。

【 0 0 1 3 】

また、請求項 6 記載の発明は、請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の導電性微粒子が樹脂バインダーに分散されてなる異方性導電材料を提供する。

【 0 0 1 4 】

以下、本発明の詳細を説明する。

本発明の導電性微粒子は、基材微粒子の表面がニッケルメッキ被膜を含む導電性膜で被覆され、ニッケルメッキ被膜は非結晶構造ニッケルメッキ層と結晶構造ニッケルメッキ層とを含む多層被膜であり、非結晶構造ニッケルメッキ層が基材微粒子の表面と接しているものである。

導電性膜におけるニッケルメッキ被膜が非結晶構造ニッケルメッキ層を含むメッキ被膜であるため、メッキ被膜が割れにくく耐衝撃性が向上した導電性微粒子とすることができる。また、非結晶構造ニッケルメッキ層が基材微粒子の表面と接しているため、基材微粒子とニッケルメッキ被膜との密着性に優れた導電性微粒子とすることができる。

【 0 0 1 5 】

本発明においては、基材微粒子の表面が導電性膜で被覆されていることが必要であり、上記導電性膜はニッケルメッキ被膜を含むものであることが必要である。また、ニッケルメッキ被膜の非結晶構造ニッケルメッキ層が基材微粒子の表面と接していることが必要である。従って、導電性膜は、少なくともニッケルメッキ被膜を含み、ニッケルメッキ被膜が基材微粒子の表面と接しているものである。

【 0 0 1 6 】

上記導電性膜を構成する金属としては、特に限定されず、例えば、金、銀、銅、白金、亜鉛、鉄、鉛、錫、アルミニウム、コバルト、インジウム、ニッケル、クロム、チタン、アンチモン、ビスマス、ゲルマニウム、カドミウム等の金属；錫－鉛合金、錫－銅合金、錫－銀合金、錫－鉛－銀合金等の 2 種類以上の金属で構成される合金等が挙げられる。なかでも、ニッケル、銅、銀、金等が好ましい。

【 0 0 1 7 】

上記導電性膜を形成する方法は、特に限定されず、例えば、無電解メッキ、電気メッキ、スパッタリング等の方法が挙げられる。

【 0 0 1 8 】

上記ニッケルメッキ被膜を形成する方法は、メッキ法による被膜形成であれば特に限定されず、例えば、無電解メッキ、電気メッキ等の方法が挙げられる。なかでも、基材微粒子が樹脂微粒子等の非導電性である場合は、無電解メッキにより形成する方法が好適に用いられる。

【 0 0 1 9 】

上記導電性膜がメッキ被膜である場合はメッキ液にリン成分は比較的に一般的に含有されている。従って、導電性膜を構成する金属やニッケルメッキ被膜を構成するニッケルには、非金属成分が含有されていてもよい。例えば、リン成分やホウ素成分等が含有されていてもよい。

【 0 0 2 0 】

上記導電性膜の膜厚は、10 ～ 500 nm であることが好ましい。10 nm 未満であると、所望の導電性が得られ難くなることがあり、500 nm を超えると、基材微粒子と導電性膜との熱膨張率の差等から、この導電性膜が剥離し易くなることがある。

【 0 0 2 1 】

上記ニッケルメッキ被膜の膜厚は、10 ～ 500 nm であることが好ましい。10 nm 未満であると、所望の導電性が得られ難くなることがあり、500 nm を超えると、基材

微粒子とニッケルメッキ被膜との熱膨張率の差等から、このメッキ被膜が剥離し易くなることもある。

#### 【0022】

本発明においては、上記ニッケルメッキ被膜は、非結晶構造ニッケルメッキ層と結晶構造ニッケルメッキ層とを含む多層被膜であることが必要である。また、非結晶構造ニッケルメッキ層が基材微粒子の表面と接していることが必要である。

#### 【0023】

上記多層被膜は、少なくとも非結晶構造ニッケルメッキ層と結晶構造ニッケルメッキ層とを含めばよく、例えば、非結晶構造ニッケルメッキ層と結晶構造ニッケルメッキ層とからなる2層被膜でもよく、非結晶構造ニッケルメッキ層と結晶構造ニッケルメッキ層とを含む3層以上の被膜でもよい。なかでも、メッキ被膜を作製し易いために、非結晶構造ニッケルメッキ層と結晶構造ニッケルメッキ層とからなる2層被膜であることが好ましい。

#### 【0024】

上記ニッケルメッキ被膜の各ニッケルメッキ層が、非結晶構造ニッケルメッキ層であるか、結晶構造ニッケルメッキ層であるかは、ニッケルメッキ被膜のX線回折測定により行うことができる。

#### 【0025】

上記多層被膜に含まれるニッケル結晶は、上記X線回折測定において、例えば、ニッケル(111)面、ニッケル(200)面、ニッケル(220)面等の各格子面の回折ピークで確認される。また、各格子面の回折ピークにおける面積強度比により各格子面の割合を求めることができる。

本発明の導電性微粒子は、導電性に優れることから、多層被膜に含まれるニッケル結晶は、X線回折測定におけるニッケル(111)面の面積強度比により求められる割合が80%以上であることが好ましい。

#### 【0026】

上記ニッケルメッキ被膜において、非結晶構造ニッケルメッキ層の厚さは10～100nmであることが好ましく、結晶構造ニッケルメッキ層の厚さは100～400nmであることが好ましい。非結晶構造ニッケルメッキ層は基材微粒子との密着性に大きく影響し、密着性が良好となり、結晶構造ニッケルメッキ層は導電性に大きく影響し、導電性が良好となるため、それぞれの厚さの割合も重要である。非結晶構造ニッケルメッキ層の厚さは、結晶構造ニッケルメッキ層の厚さの1/20～1/5であることが好ましい。

#### 【0027】

また、基材微粒子との密着性が良好な非結晶構造ニッケルメッキ層が、基材微粒子の表面と接していることから、基材微粒子とメッキ被膜との密着性に優れた導電性微粒子とすることができる。

#### 【0028】

本発明において、非結晶構造ニッケルメッキ層が基材微粒子の表面と接しているものとする方法は、例えば、後述する無電解ニッケルメッキ法において、基材微粒子に非結晶構造ニッケルメッキ層を作製し、その後、結晶構造ニッケルメッキ層を作製する順番でメッキを行えばよい。

#### 【0029】

(基材微粒子)

本発明における基材微粒子としては、適度な弾性率、弾性変形性及び復元性を有するものであれば、無機材料であっても有機材料であってもよく特に限定されないが、適度な弾性率、弾性変形性及び復元性を制御し易いために、樹脂からなる樹脂微粒子であることが好ましい。

従って、本発明の導電性微粒子は、基材微粒子が樹脂微粒子であることが好ましい。

#### 【0030】

上記樹脂微粒子としては特に限定されず、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリ

イソブチレン、ポリブタジエン等のポリオレフィン；ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート等のアクリル樹脂；ジビニルベンゼン重合樹脂；ジビニルベンゼンースチレン共重合体、ジビニルベンゼンーアクリル酸エステル共重合体、ジビニルベンゼンーメタクリル酸エステル共重合体等のジビニルベンゼン系共重合樹脂；ポリアルキレンテレフタレート、ポリスルホン、ポリカーボネート、ポリアミド、フェノールホルムアルデヒド樹脂、メラミンホルムアルデヒド樹脂、ベンゾグアナミンホルムアルデヒド樹脂、尿素ホルムアルデヒド樹脂等からなるものが挙げられる。これらの樹脂微粒子は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

#### 【0031】

上記基材微粒子の平均粒子径は1～20  $\mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは1～10  $\mu\text{m}$ である。平均粒子径が1  $\mu\text{m}$ 未満であると、例えば無電解メッキをする際に凝集しやすく、単粒子としにくくなることがあり、20  $\mu\text{m}$ を超えると、異方性導電材料として基板電極間等で用いられる範囲を超えてしまうことがある。

#### 【0032】

(金層)

本発明の導電性微粒子は、最表面を金層とする導電性膜が形成されてなることが好ましい。

#### 【0033】

最表面を金層とすることにより、接続抵抗値の低減化や表面の安定化を図ることができる。

なお、本発明における導電性膜の最表面がすでに金層である場合は、あらためて金層を形成しなくても、上述の、接続抵抗値の低減化や表面の安定化を図ることができる。

#### 【0034】

上記金層は、無電解メッキ、置換メッキ、電気メッキ、スパッタリング等の公知の方法により形成することができる。

#### 【0035】

上記金層の膜厚は、特に限定されないが、1～100 nmが好ましく、より好ましくは1～50 nmである。1 nm未満であると、例えば下地ニッケル層の酸化を防止することが困難となることがあり、接続抵抗値が高くなったりすることがある。100 nmを超えると、例えば置換メッキの場合下地ニッケル層を侵食し基材微粒子と下地ニッケル層との密着を悪くすることがある。

#### 【0036】

(無電解ニッケルメッキ法)

本発明におけるニッケルメッキ被膜の形成は、例えば、無電解ニッケルメッキ法により形成することができる。上記無電解ニッケルメッキを行う方法としては、例えば、次亜リン酸ナトリウムを還元剤として構成される無電解ニッケルメッキ液を所定の方法にしたがって建浴、加温したところに、触媒付与された基材微粒子を浸漬し、 $\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ni} + \text{H}_2\text{PO}_3^- + 2\text{H}^+$  からなる還元反応でニッケル層を析出させる方法等が挙げられる。

#### 【0037】

また、本発明におけるニッケルメッキ被膜の形成は、基材微粒子に非結晶構造ニッケルメッキ層を作製し、その後、結晶構造ニッケルメッキ層を作製する順番でメッキを行えばよい。

#### 【0038】

上記非結晶構造ニッケルメッキ層又は結晶構造ニッケルメッキ層を作製する方法としては、例えば、メッキ反応のpHを制御する方法、メッキ液中のリン濃度を制御する方法等が挙げられる。なかでも、反応制御に優れていることから、メッキ反応のpHを制御する方法が好適に用いられる。

#### 【0039】

次に、上記のメッキ反応のpHを制御する方法を具体的に説明する。



上記非結晶構造ニッケルメッキ層を作製する方法としては、メッキ反応のpHを6以下で行えば特に限定されず、例えば、ニッケルメッキ液pHと反応浴pHとを共に5にして、メッキ反応のpHを5で行う方法1；ニッケルメッキ液pHを8、反応浴pHを4にし、ニッケルメッキ液の滴下速度を方法1の1/3にし、メッキ反応のpHを5で行う方法2等が挙げられる。

#### 【0040】

上記結晶構造ニッケルメッキ層を作製する方法としては、メッキ反応のpHを7.2以上で行えば特に限定されず、例えば、ニッケルメッキ液pHを10.5、反応浴pHを6.2で、メッキ反応のpHを7.2以上で行えばよい。

#### 【0041】

上記触媒付与を行う方法としては、例えば、樹脂からなる基材微粒子に、アルカリ脱脂、酸中和、二塩化スズ( $\text{SnCl}_2$ )溶液におけるセンシタイジング、二塩化パラジウム( $\text{PdCl}_2$ )溶液におけるアクチベイチングからなる無電解メッキ前処理工程を行う方法等が挙げられる。なお、センシタイジングとは、絶縁物質の表面に $\text{Sn}^{2+}$ イオンを吸着させる工程であり、アクチベイチングとは、 $\text{Sn}^{2+} + \text{Pd}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+} + \text{Pd}^0$ なる反応を絶縁物質表面に起こしてパラジウムを無電解メッキの触媒核とする工程である。

#### 【0042】

(異方性導電材料)

次に、本発明の異方性導電材料は、上述した本発明の導電性微粒子が樹脂バインダーに分散されてなるものである。

#### 【0043】

上記異方性導電材料としては、本発明の導電性微粒子が樹脂バインダーに分散されていれば特に限定されるものではなく、例えば、異方性導電ペースト、異方性導電インク、異方性導電粘接着剤、異方性導電フィルム、異方性導電シート等が挙げられる。

#### 【0044】

本発明の異方性導電材料の作製方法としては、特に限定されるものではないが、例えば、絶縁性の樹脂バインダー中に本発明の導電性微粒子を添加し、均一に混合して分散させ、例えば、異方性導電ペースト、異方性導電インク、異方性導電粘接着剤等とする方法や、絶縁性の樹脂バインダー中に本発明の導電性微粒子を添加し、均一に混合して導電性組成物を作製した後、この導電性組成物を必要に応じて有機溶媒中に均一に溶解(分散)させるか、又は加熱溶融させて、離型紙や離型フィルム等の離型材の離型処理面に所定のフィルム厚さとなるように塗工し、必要に応じて乾燥や冷却等を行って、例えば、異方性導電フィルム、異方性導電シート等とする方法等が挙げられ、作製しようとする異方性導電材料の種類に対応して、適宜の作製方法をとればよい。また、絶縁性の樹脂バインダーと、本発明の導電性微粒子とを、混合することなく、別々に用いて異方性導電材料としてもよい。

#### 【0045】

上記絶縁性の樹脂バインダーの樹脂としては、特に限定されるものではないが、例えば、酢酸ビニル系樹脂、塩化ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂等のビニル系樹脂；ポリオレフィン系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリアミド系樹脂等の熱可塑性樹脂；エポキシ系樹脂、ウレタン系樹脂、ポリイミド系樹脂、不飽和ポリエステル系樹脂及びこれらの硬化剤からなる硬化性樹脂；スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体、これらの水素添加物等の熱可塑性ブロック共重合体；スチレン-ブタジエン共重合ゴム、クロロプレンゴム、アクリロニトリル-スチレンブロック共重合ゴム等のエラストマー類(ゴム類)等が挙げられる。これらの樹脂は、単独で用いられてもよいし、2種以上が併用されてもよい。また、上記硬化性樹脂は、常温硬化型、熱硬化型、光硬化型、湿気硬化型等のいずれの硬化形態であってもよい。

#### 【0046】

本発明の異方性導電材料には、絶縁性の樹脂バインダー、及び、本発明の導電性微粒子

に加えるに、本発明の課題達成を阻害しない範囲で必要に応じて、例えば、増量剤、軟化剤（可塑剤）、粘接着性向上剤、酸化防止剤（老化防止剤）、熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、着色剤、難燃剤、有機溶媒等の各種添加剤の１種又は２種以上が併用されてもよい。

#### 【発明の効果】

##### 【００４７】

本発明は、上述の構成よりなるので、メッキ被膜が割れにくく耐衝撃性が向上し、基材微粒子とメッキ被膜との密着性に優れたニッケル被膜を有する導電性微粒子を得ることができる。また、該導電性微粒子を用いた異方性導電材料を得ることができる。

#### 【実施例】

##### 【００４８】

以下、実施例を挙げて本発明をより詳しく説明する。なお、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

##### 【００４９】

###### （実施例１）

###### （無電解メッキ前処理工程）

平均粒子径 $3\mu\text{m}$ のジビニルベンゼン系共重合樹脂（積水化学工業社製、「SP-203」）からなる基材微粒子 $10\text{g}$ に、水酸化ナトリウム水溶液によるアルカリ脱脂、酸中和、二塩化スズ溶液におけるセンシタイジングを行った。その後、二塩化パラジウム溶液におけるアクチベイチングからなる無電解メッキ前処理を施し、濾過洗浄後、粒子表面にパラジウムを付着させた基材微粒子を得た。

##### 【００５０】

###### （無電解ニッケルメッキ工程）

###### （無電解メッキ前期工程）

###### （非結晶構造ニッケルメッキ層の作製）

得られた基材微粒子を更に水 $1200\text{ml}$ で希釈し、メッキ安定剤 $4\text{ml}$ を添加後、この水溶液に硫酸ニッケル $450\text{g}/\text{l}$ 、次亜リン酸ナトリウム $150\text{g}/\text{l}$ 、クエン酸ナトリウム $116\text{g}/\text{l}$ 、メッキ安定剤 $6\text{ml}$ の混合溶液 $120\text{ml}$ を $10\%$ 硫酸で $\text{pH}$ を $4.5$ に調整しニッケルメッキ液とし、 $81\text{ml}/\text{分}$ の添加速度で、反応浴槽に、定量ポンプを通して添加した。その後、 $\text{pH}$ が安定するまで攪拌し、メッキ反応の $\text{pH}$ が $4.5$ であることを確認後、水素の発泡が停止するのを確認し、無電解メッキ前期工程を行い、ニッケルメッキ微粒子 $1$ を得た。

##### 【００５１】

###### （無電解メッキ後期工程）

###### （結晶構造ニッケルメッキ層の作製）

次いで、更に硫酸ニッケル $450\text{g}/\text{l}$ 、次亜リン酸ナトリウム $150\text{g}/\text{l}$ 、クエン酸ナトリウム $116\text{g}/\text{l}$ 、メッキ安定剤 $35\text{ml}$ の混合溶液 $650\text{ml}$ をアンモニア水で $\text{pH}$ を $10.5$ に調整しニッケルメッキ液とし、 $27\text{ml}/\text{分}$ の添加速度で定量ポンプを通して添加した。その後、 $\text{pH}$ が安定するまで攪拌し、メッキ反応の $\text{pH}$ が $7.8$ であることを確認後、水素の発泡が停止するのを確認し、無電解メッキ後期工程を行い、ニッケルメッキ微粒子 $2$ を得た。

##### 【００５２】

次いで、メッキ液を濾過し、濾過物を水で洗浄した後、 $80^\circ\text{C}$ の真空乾燥機で乾燥してニッケルメッキされた導電性微粒子を得た。

##### 【００５３】

###### （金メッキ層の作製）

その後、更に、置換メッキ法により表面に金メッキを施し、金メッキされた導電性微粒子を得た。

##### 【００５４】

###### （X線回折測定）

得られたニッケルメッキ微粒子1は、途中サンプリングし、乾燥させて、ニッケルメッキ被膜のX線回折測定を行った。X線回折測定は、R i g a k u社製「X-RAY D I F F R A C T O M E T E R R I N T 1 4 0 0」により、測定条件は、管電圧：5 0 k V、管電流：1 0 0 m A、X線：C u K  $\alpha$ 線、波長 $\lambda$ ：1. 5 4 1 オングストロムとした。X線回折測定を行った結果、ニッケルの結晶ピークは確認できず、非結晶構造ニッケルメッキ層であることが確認された。

#### 【0 0 5 5】

また、得られたニッケルメッキ微粒子2は、途中サンプリングし、乾燥させて、ニッケルメッキ微粒子1と同様にニッケルメッキ被膜のX線回折測定を行った。X線回折測定を行った結果、ニッケルの結晶ピークが確認され、ニッケル(1 1 1)面が $2\theta = 44.9^\circ$ に、ニッケル(2 0 0)面が $2\theta = 51.5^\circ$ に、ニッケル(2 2 0)面が $2\theta = 76.7^\circ$ に確認された。また、各ピークにおける面積強度比は、(1 1 1)面：(2 0 0)面：(2 2 0)面=8 6：8：6であることが確認され、ニッケル結晶は(1 1 1)面へ配向する結晶粒塊が8 6%であることが確認された。すなわち、ニッケル(1 1 1)面の面積強度比により求められる割合が8 0%以上であることが確認された。

#### 【0 0 5 6】

(比較例1)

(無電解メッキ前処理工程)

実施例1と同様にして、無電解メッキ前処理工程を行った。

#### 【0 0 5 7】

(無電解ニッケルメッキ工程)

(無電解メッキ前期工程)

硫酸ニッケル1 7 0 g / 1、次亜リン酸ナトリウム1 7 0 g / 1、ピロリン酸ナトリウム3 4 0 g / 1、メッキ安定剤6 m lの混合溶液1 2 0 m lをアンモニア水でp Hを9. 4に調整しニッケルメッキ液とし、1 0分間かけて、反応浴槽に、定量ポンプを通して添加し、メッキ反応のp Hが7. 8であることを確認したこと以外は実施例1と同様にして行い、ニッケルメッキ微粒子3を得た。

#### 【0 0 5 8】

(無電解メッキ後期工程)

実施例1と同様にして、無電解メッキ後期工程を行った。

#### 【0 0 5 9】

(金メッキ層の作製)

実施例1と同様にして、金メッキ層の作製を行い、金メッキされた導電性微粒子を得た。

#### 【0 0 6 0】

(X線回折測定)

得られたニッケルメッキ微粒子3は、実施例1と同様にして、ニッケルメッキ被膜のX線回折測定を行った。X線回折測定を行った結果、ニッケルの結晶ピークが確認され、結晶構造ニッケルメッキ層であることが確認された。

#### 【0 0 6 1】

(導電性微粒子の密着性評価)

実施例1及び比較例1で得られたそれぞれの導電性微粒子について、1 0 0 m lのビーカーに、導電性微粒子1 g、直径1 m mのジルコニアボール1 0 g、及びトルエン2 0 m lを投入し、ステンレス製の4枚攪拌羽根により3 0 0 r p mで3分間攪拌し、導電性微粒子の解砕を行った。

解砕を行った導電性微粒子について、走査電子顕微鏡(S E M)写真(1 0 0 0倍)にて、1 0 0 0個観察中の割れた粒子数をカウントして、基材微粒子とメッキ被膜との密着性の評価を行った。なお、割れた粒子数は、導電性微粒子の直径の1 / 2以上のひびや剥がれをおこしたものをカウントした。評価結果を表1に示した。

#### 【0 0 6 2】

【表 1】

|                 | 実施例1 | 比較例1 |
|-----------------|------|------|
| 1000個観察中の割れた粒子数 | 0 個  | 50 個 |

## 【0063】

表1より、実施例1は、ニッケルメッキ被膜に非結晶構造ニッケルメッキ層を含むため、解砕処理を行ってもメッキ被膜が割れにくく耐衝撃性が向上しており、基材微粒子の表面に非結晶構造ニッケルメッキ層が形成されているため、基材微粒子とメッキ被膜との密着性が優れていると言える。

## 【0064】

（異方性導電材料の評価）

実施例1及び比較例1で得られた導電性微粒子を用いて異方性導電材料を作製し、電極間の抵抗値、及び電極間のリーク電流の有無を評価した。

## 【0065】

樹脂バインダーの樹脂としてエポキシ樹脂（油化シェルエポキシ社製、「エピコート828」）100重量部、トリスジメチルアミノエチルフェノール2重量部、及びトルエン100重量部を、遊星式攪拌機を用いて十分に混合した後、離型フィルム上に乾燥後の厚さが10 $\mu$ mとなるように塗布し、トルエンを蒸発させて接着性フィルムを得た。

次いで、樹脂バインダーの樹脂としてエポキシ樹脂（油化シェルエポキシ社製、「エピコート828」）100重量部、トリスジメチルアミノエチルフェノール2重量部、及びトルエン100重量部に、得られた導電性微粒子を添加し、遊星式攪拌機を用いて十分に混合した後、離型フィルム上に乾燥後の厚さが7 $\mu$ mとなるように塗布し、トルエンを蒸発させて導電性微粒子を含有する接着性フィルムを得た。なお、導電性微粒子の配合量は、フィルム中の含有量が5万個/cm<sup>2</sup>となるようにした。

得られた接着性フィルムと導電性微粒子を含有する接着性フィルムとを常温でラミネートすることにより、2層構造を有する厚さ17 $\mu$ mの異方性導電フィルムを得た。

## 【0066】

得られた異方性導電フィルムを5×5mmの大きさに切断した。これを、一方に抵抗測定用の引き回し線を有した幅200 $\mu$ m、長さ1mm、高さ0.2 $\mu$ m、L/S20 $\mu$ mのアルミニウム電極のほぼ中央に貼り付けた後、同じアルミニウム電極を有するガラス基板を、電極同士が重なるように位置あわせをしてから貼り合わせた。

このガラス基板の接合部を、40MPa、200℃の圧着条件で熱圧着した後、電極間の抵抗値、及び電極間のリーク電流の有無を評価した。これらの結果を表2に示した。

## 【0067】

【表2】

|              | 実施例1        | 比較例1        |
|--------------|-------------|-------------|
| 電極間の抵抗値      | 10 $\Omega$ | 10 $\Omega$ |
| 電極間のリーク電流の有無 | 無し          | 無し          |

## 【産業上の利用可能性】

## 【0068】

本発明によれば、メッキ被膜が割れにくく耐衝撃性が向上し、基材微粒子とメッキ被膜との密着性に優れたニッケル被膜を有する導電性微粒子、及び該導電性微粒子を用いた異方性導電材料を提供できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 メッキ被膜が割れにくく耐衝撃性が向上し、基材微粒子とメッキ被膜との密着性に優れたニッケル被膜を有する導電性微粒子、及び該導電性微粒子を用いた異方性導電材料を提供する。

【解決手段】 基材微粒子の表面がニッケルメッキ被膜を含む導電性膜で被覆され、ニッケルメッキ被膜は非結晶構造ニッケルメッキ層と結晶構造ニッケルメッキ層とを含む多層被膜であり、非結晶構造ニッケルメッキ層が基材微粒子の表面と接している導電性微粒子、好ましくは多層被膜は、非結晶構造ニッケルメッキ層と結晶構造ニッケルメッキ層とからなる２層被膜である導電性微粒子、好ましくは多層被膜に含まれるニッケル結晶は、X線回折測定におけるニッケル（１１１）面の面積強度比により求められる割合が８０％以上である導電性微粒子。

【選択図】 なし

## 出願人履歴

0 0 0 0 0 2 1 7 4

19900829

新規登録

大阪府大阪市北区西天満 2 丁目 4 番 4 号  
積水化学工業株式会社